

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-204148

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/44

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

H02J 7/00

(21)Application number : 10-060644

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 25.02.1998

(72)Inventor : OTA SATOYUKI
TABUCHI JUNJI

(30)Priority

Priority number : 09332494 Priority date : 17.11.1997 Priority country : JP

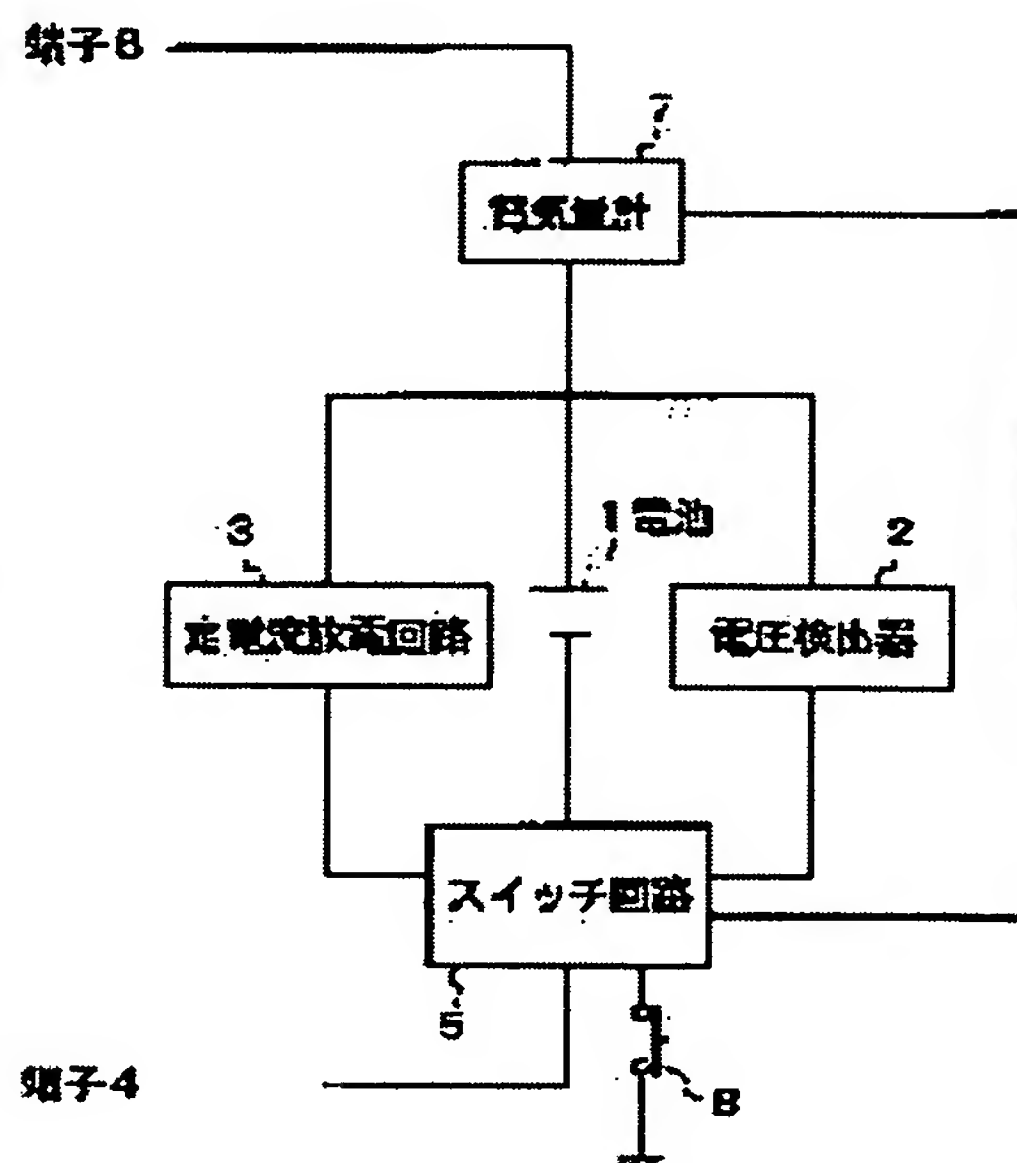
(54) DISCHARGE CAPACITY RECOVERY METHOD OF NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND CIRCUIT THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce an irreversible capacity of a lithium ion secondary battery and improve a discharge capacity by performing discharging of a substantially constant current up to a given voltage at a current value of a specified range.

SOLUTION: When discharging is performed, and a voltage of a battery 1 falls down to a given voltage, a discharge stop instruction is outputted from a voltage detector 2 to a switch circuit 5, and a switch circuit 5 cuts the electrical connection between the battery 1 and a terminal 4 in response thereto. Discharging is performed from the battery 1 at a fine current specified by a constant current discharge circuit 3 connected in parallel to the battery 1. Discharge start and end voltages are monitored by the voltage detector 2, and when voltages on both ends of the battery 1 becomes a second given voltage, a discharge capacity recovery stop instructions is outputted, and in response thereto, the switch circuit 5 separates a constant current discharge circuit 3 from the battery 1.

Specifically, it is preferable that the battery 1 be overcharged up to 1.0 to 2.0 V at a fine current of 10 mC to 1 mC.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

✓ [Date of final disposal for application]

[Patent number]

2949705

[Date of registration]

09.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2949705号

(45)発行日 平成11年(1999) 9 月20日

(24)登録日 平成11年(1999) 7 月 9 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/44		H 0 1 M 10/44	P
4/02		4/02	C
			D
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
請求項の数 9 (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-60644	(73)特許権者	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成10年(1998) 2 月25日	(72)発明者	太田 智行 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(65)公開番号	特開平11-204148	(72)発明者	田淵 順次 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(43)公開日	平成11年(1999) 7 月30日	(74)代理人	弁理士 工藤 実
審査請求日	平成10年(1998) 2 月25日	審査官	高木 正博
(31)優先権主張番号	特願平9-332494	(56)参考文献	特開 平9-283184 (J P, A) 特開 平7-65867 (J P, A) 特開 平6-84545 (J P, A)
(32)優先日	平9 (1997)11月17日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池の放電容量回復方法とそのための回路

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオン二次電池は、炭素材料と金属箔からなる負極を有し、10mCから1mCの電流値で所定電圧までほぼ定電流の放電を行い、前記所定電圧は、前記金属箔の電位が前記金属箔の溶解電位より低くなる電圧であるリチウムイオン二次電池の放電容量回復方法。

【請求項2】 前記所定電圧は、1.0V乃至2.0Vである請求項1に記載のリチウムイオン二次電池の放電容量回復方法。

【請求項3】 前記リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵し、放出しうる正極を有し、前記正極が遷移金属とリチウムの複合酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池の放電容量回復方法。

2

【請求項4】 前記遷移金属とリチウムの複合酸化物はスピネル構造を有するマンガン酸リチウムであることを特徴とする請求項3に記載のリチウムイオン二次電池の放電容量回復方法。

【請求項5】 前記リチウムイオン二次電池は、炭素材料を具備する負極を有し、前記負極が黒鉛化炭素材料であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池の放電容量回復方法。

10 【請求項6】 前記リチウムイオン二次電池は、炭素材料を具備する負極を有し、前記炭素材料はアモルファス構造を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池の放電容量回復方法。

【請求項7】 リチウムイオン二次電池と並列に接続され、前記リチウムイオン二次電池の両端電圧を測定可能

である電圧検出器と、
前記リチウムイオン二次電池と並列に設けられ、放電容量回復モードにおいて前記リチウムイオン二次電池からの放電電流値を制限するための定電流放電回路と、
前記リチウムイオン二次電池の放電モード時に、前記電圧検出器により検出される電圧に従って前記リチウムイオン二次電池の一端を放電端子に選択的に接続するように制御し、入力される放電容量回復指示に従って、前記リチウムイオン二次電池の一端が前記放電端子から電気的に切断され、また前記定電流放電回路が前記リチウムイオン二次電池と並列に接続されて前記放電電流値で前記リチウムイオン二次電池からの放電が行われるように制御するためのスイッチ回路とを具備する放電制御回路。

【請求項8】 前記リチウムイオン二次電池の充電時の電氣量が所定値以下になったとき、前記スイッチ回路に放電容量回復指示を出力する電氣量検出回路を更に具備する請求項7に記載の放電制御回路。

【請求項9】 前記スイッチ回路に放電容量回復指示を手動で出力するための入力ユニットを更に具備する請求項7または8に記載の放電制御回路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は再充電可能なリチウムイオン二次電池に関し、特にリチウムイオン二次電池の放電容量を大幅に改善するための方法と、そのための放電制御回路に関する。

【0002】

【従来の技術】近年ノートパソコン、携帯電話、カムコーダー等携帯機器が著しく高性能化し、消費電力は年々増加している。このため、動力源としての充電式電池は、より長時間の使用が可能であることなど、要求される性能は加速度的に高くなってきている。従来このような携帯機器の分野にはニッケルカドミウム電池が使用されてきた。しかしながら、最近ではそれに変わる充電式電池として、ニッケル水素電池や、リチウム電池が開発され、実際に使用されはじめている。

【0003】リチウム電池は、ニッケルカドミウム電池の2～3倍のエネルギー密度を有する。中でも負極に炭素材料を使用したリチウム二次電池は、原理上リチウムが金属状態で存在せず、常にイオンの状態で充放電反応を行なう。このためリチウムイオン二次電池と呼ばれ、従来金属リチウム二次電池で懸念されていたリチウムのデンドライト成長による短絡問題を解決しつつ、高容量、高電圧、高エネルギー密度を実現している。

【0004】しかしながら、リチウムイオン二次電池には初回充電時に容量ロスがあり、詰め込まれた正極活物質の70～90%相当分しか使用できないという問題点がある。これは負極材料に使用されている炭素材料の不可逆性による。すなわち一度炭素材料に蓄えられたリチウム

イオンが放出されないためである。

【0005】また、リチウムイオン二次電池を数ヶ月といた長期間放置しておく、と、充放電を繰り返さなくても、容量が低下するという問題も指摘されている。これも初回充放電時同様、炭素材料の不可逆性のためである。

【0006】炭素材料の不可逆性の原因としては、種々の理由が考えられているが、結論は出ていない。例えば、炭素材料構造内の空孔にリチウムイオンが入り込み、グラフェン末端の官能基にリチウムイオンが補足され、二度と放出されなくなるためであると考えられている。あるいは、電解液が負極表面で分解し、表面被膜を形成するためであると考えられている（National Technical Report 第40巻 第4号p34、1994年8月18日発行）。

【0007】また、従来のリチウムイオン二次電池では、負極の集電体に銅箔が使用されている。このため、過放電を行うと、銅箔が溶解し、溶解した銅が充電時に負極上に析出して内部ショートやセルの劣化を引き起こす問題があり、過放電は厳禁とされてきた。例えば、これを防ぐために保護回路を取り付けたり、負極にリチウム箔を貼り付ける等といった工夫もされてきた（特開平5-14472号公報、特開平5-14473号公報）。

【0008】更には、特開平4-331425号公報には、リチウム2次電池を使用するときの過充電・過放電防止装置が示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものである。すなわち、従来、材料の評価にのみとられ、充放電条件について詳細な検討は行わなわれてこなかった。

【0010】従って、本発明の目的は、リチウムイオン二次電池において不可逆容量を削減し、放電容量を改善する方法を提供することである。

【0011】また、本発明の他の目的は、前記方法を実現するための放電制御回路を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の観点を実現するために、リチウムイオン二次電池において、10mCから1mCの電流値で所定電圧まではほぼ定電流の放電が行われる。例えば、リチウムイオン二次電池を10mCから1mCの微小電流で1.0～2.0Vまで過放電させることにより、リチウムイオン二次電池の容量を大幅に増大させることを可能となる。

【0013】前記リチウムイオン二次電池は、炭素材料と金属箔からなる負極を有し、前記所定電圧は、前記金属箔の電位が前記金属箔の溶解電位より低くなるように制限された電圧である。実際には、前記所定電圧は、1.0V乃至2.0Vであることが望ましい。前記リチウムイオン二次電池は、負極に炭素材料を具備する場合、前記負極が黒鉛化炭素材料であつてもよい。また、前記炭素材料

は、アモルファス構造を有していてもよい。

【0014】前記リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵し、放出しうる正極を有し、前記正極が遷移金属とリチウムの複合酸化物からなる。前記遷移金属とリチウムの複合酸化物はスピネル構造を有するマンガン酸リチウムであることが望ましい。

【0015】本発明の他の観点を実現するために、放電制御回路は、リチウムイオン二次電池と並列に接続され、前記リチウムイオン二次電池の両端電圧を測定可能である電圧検出器と、前記リチウムイオン二次電池と並列に設けられ、放電容量回復モードにおいて前記リチウムイオン二次電池からの放電電流値を制限するための定電流放電回路と、前記リチウムイオン二次電池の放電モード時に、前記電圧検出器により検出される電圧に従って前記リチウムイオン二次電池の一端を放電端子に選択的に接続するように制御し、入力される放電容量回復指示に従って、前記リチウムイオン二次電池の一端が前記放電端子から電氣的に切断され、また前記定電流放電回路が前記リチウムイオン二次電池と並列に接続されて前記放電電流値で前記リチウムイオン二次電池からの放電が行われるように制御するためのスイッチ回路とを具備する。

【0016】この場合、放電制御回路は、前記リチウムイオン二次電池の充電時の電氣量が所定値以下になったとき、前記スイッチ回路に放電容量回復指示を出力する電氣量検出回路を更に具備してもよい。あるいは、放電制御回路は、前記スイッチ回路に放電容量回復指示を手動で出力するための入力ユニットを更に具備してもよい。

【0017】

【発明の実施の形態】次に、添付図面を参照して、本発明によるリチウムイオン二次電池の放電容量回復方法について詳細に説明する。

【0018】図1は、本発明のリチウムイオン二次電池の放電容量回復方法で使用可能な放電制御回路の構成を示すブロック図である。

【0019】放電制御回路は、電圧検出器2、定電流放電回路3、スイッチ回路5、電氣量計7、及び入力ユニット8からなる。電圧検出器2と定電流放電回路3はリチウムイオン二次電池1に並列に設けられている。スイッチ回路は、放電端子4とリチウムイオン二次電池1、電圧検出器2、及び定電流放電回路3に接続されている。電氣量計7は、リチウムイオン二次電池1、電圧検出器2、及び定電流放電回路3に直列に接続され、放電端子6とリチウムイオン二次電池1との間に設けられている。

【0020】通常の使用時には、放電端子6、リチウムイオン二次電池1、放電端子4が直列に接続され、スイッチ回路5は、リチウムイオン二次電池1からの通常の放電には何らの影響も及ぼさない。電圧検出器2は、リ

チウムイオン二次電池1に並列に接続され、定電流放電回路3は、リチウムイオン二次電池1の両端には接続されていない。放電が行われ、リチウムイオン二次電池1の電圧が第1の所定の電圧にまで下がると、放電停止指示が電圧検出器2からスイッチ回路5に出力される。この放電停止指示に応答して、スイッチ回路5は、リチウムイオン二次電池1と放電端子4の間の電氣的接続を切断する。

【0021】次に、スイッチ回路5に放電容量回復指示が入力されると、スイッチ回路5は、リチウムイオン二次電池1と放電端子4の間の電氣的接続を切断する。また、定電流放電回路3をリチウムイオン二次電池1と並列に接続する。この場合、電圧検出器2は、リチウムイオン二次電池1と並列に接続されたままである。これにより、定電流放電回路3により規定される微小電流でリチウムイオン二次電池1からの放電が行われる。電圧検出器2は、放電の開始電圧と終了電圧を監視する。リチウムイオン二次電池1の両端電圧が第2の所定の値になったとき、電圧検出器2は、スイッチ回路5に放電容量回復停止指示を出力する。スイッチ回路5は、放電容量回復停止指示に応答して定電流放電回路3をリチウム二次電池1から切り離す。

【0022】電氣量計7は、リチウム二次電池1の最高充電時の電氣量を計測する。計測された電氣量が所定の値以下になったとき、その旨を表示装置（図示しない）によりユーザーに知らせる。同時に、放電容量回復指示をスイッチ回路5に出力する。また、リチウム二次電池1をしばらく使用していなかった後に再使用とするととき、あるいは、重放電を繰り返し行ったあと、ユーザーは、入力ユニット8を操作して放電容量回復指示をスイッチ回路5に出力することができる。

【0023】次に、リチウム二次電池1の構成を説明する。図2は本発明に用いるリチウムイオン二次電池の構成図である。この図では円筒型のリチウムイオン二次電池を表しているが、本発明において、電池の形状は問題ではなく、矩形型の電池でも適用可能である。

【0024】現在実用化されているリチウムイオン二次電池1は正極にコバルト酸リチウムを使用したもの、マンガン酸リチウムを使用したものがあり、研究段階のものとして、正極にニッケル酸リチウム等の遷移金属酸化物や、ジスルフィド等のポリマー材料などを使用することが検討されている。しかしながら、本発明はいずれにも適用可能である。

【0025】また、現在実用化されているリチウムイオン二次電池1の負極としては、天然黒鉛、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFなどの黒鉛化炭素材料と、アモルファス構造を有する非黒鉛化炭素材料が使用されているが、負極が炭素材料である限り、本発明はいずれにも適用可能である。

【0026】図3は、リチウムイオン二次電池1の構造

の一例を示す図である。正極12は、アルミニウム箔15とその上に形成された活物質14からなる。負極13は、銅箔17とその両面に形成された活物質16からなる。正極12と負極13は、セパレーター18を介して対向し、正極12と負極13の間には電解液19が充填されている。

【0027】通常、これらのリチウムイオン二次電池は製造直後は放電状態である。一度0.05~0.3C程度の充電をしてから1月程度放置し、内部ショートの有無を確認してから出荷される。場合によっては一度放電させ、半分程度充電するなど、さらに工程を加えてから出荷する場合もある。

【0028】ここで1Cとは電池の容量を1時間で使い切るような電流値での放電を意味する。容量が1000mAhの電池の場合、1.0C放電は1000mAでの放電であり、0.5C放電は500mAでの放電を意味する。本明細書内ではこの充電を初回充電と表記する。

【0029】このような工程を経たリチウムイオン二次電池の放電容量は、初回充電容量に対し約70~90%しかない。それ以降の充放電も初回充電容量に対して約70~90%の容量で行われる。つまり、初回充電時に負極に吸蔵されたリチウムイオンのうち、放出されないものが10~30%もあることになる。ただし2回目以降の充放電では効率はほぼ100%である。すなわち、初回の不可逆容量をどれだけ減少させられるかが、電池容量を決定する大きな要因であることが分かる。

【0030】発明者らは、この不可逆容量は負極に取り込まれたものの、放出されないリチウムイオンのためであると仮定し、この放出されないリチウムイオンも弱い電流でゆっくり放電させれば放出できると考え、微小電流による放電を試みた。

【0031】具体的にはリチウムイオン二次電池を10mCから1mCの微小電流で1.0~2.0Vまで過放電させることにより、リチウムイオン二次電池の不可逆容量を大幅に削減でき、電池容量を大幅に向上させることができることを見いだした。このような過放電をした場合に、例えば、18650型電池に適用した場合、従来1190mAh程度であった容量は1330mAh程度まで向上した。

【0032】この原因の詳細は明らかではないものの、初回充電時にグラフェン末端に捕捉されていたリチウムイオンや炭素構造内部の空孔に入り込んで通常の充放電では放出されなくなっていたリチウムイオンを微小電流で、すなわち長時間かけて取り出すことにより、放出が可能になったためと考えられる。

【0033】初回充放電効率が100%にならず、わずかに容量ロスが残るのは、負極上での皮膜形成に使用される電荷が失われるためと考えられる。

【0034】一度回復した容量は充放電を繰り返しても減少しなかった。これは一度リチウムイオンが出入りすることにより内部空孔へのリチウムイオンの伝導経路が

確保されるためと考えられる。過放電後のセルの放電レート特性が向上していることも明らかとなったが、このことはリチウムイオンの移動経路が確保されたことを裏付けている。

【0035】また、この方法は長期保存により容量が劣化したリチウムイオン二次電池に対しても有効である。一般にリチウムイオン二次電池は数ヶ月の保存により、容量が初期の70~90%に劣化してしまう。これは負極が長期間低電位で保たれるために、通常の充電では入り込めないような炭素材料の奥深くまでリチウムイオンが入り込み、放出されなくなったためと考えられる。

【0036】このように長期保存により容量が劣化したセルにおいても微小電流で過放電することにより容量が回復できた。これも前述の効果によるものと考えられる。

【0037】さらにこの方法は、数百サイクルの充放電を経て容量が減少したリチウムイオン二次電池に対しても有効である。数百サイクルを経た場合にもやはり容量は劣化する。この場合の容量回復は前述の場合と比較しやや少ない。これはサイクルを経たことによる容量劣化は、リチウムイオンが取り込まれるだけでなく、電極材料の劣化や、電解液の劣化、セパレータの目詰まりのような別の理由による要因も存在するためと考えられる。いずれにしても負極に捕捉されたリチウムイオンによる容量劣化の分は微小電流での過放電により回復可能である。

【0038】

【実施例】以下本発明に関して実施例を示し、詳細に説明する。しかしながら本発明が以下の実施例に限定されるものではない。

【0039】まず、以下の方法でリチウムイオン二次電池が製作された。

【0040】正極活物質の合成は以下の条件で行った。電解二酸化マンガンと炭酸リチウムをLiとMnのモル比で表した場合に[Li]/[Mn]=0.55となる比で混合し、空气中で750℃、12時間焼成することによりマンガン酸リチウムを合成した。生成したマンガン酸リチウムのX線回折分析を行い、スピネル構造であり、なおかつ単相であることを確認した。

【0041】上記の方法で製造したマンガン酸リチウムを90.0wt%、導電性付与剤として平均粒径6μmのグラファイト粉末を5wt%とアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（以下PVDF）を3wt%はかり取り、Nメチルピロリドン（以下NMP）中に分散、混合してインク状とした。このインク状物質を厚さ20μmのアルミ箔上に塗布し、乾燥させ、分散溶媒であるNMPを除去した。塗布はアルミ箔の両面に行い、ローラープレス機で圧縮成形し、アルミ箔を含めた厚みが185μmとなるようにした。その後短冊状に切断し、アルミ製の集電タブを取り付け、正極とした。

【0042】負極活物質には2800℃で黒鉛化処理した大阪ガス製のメソカーボンマイクロビーズ（以下MCMB）を使用した。MCMBを88wt%、導電性付与剤としてアセチレンブラックを2wt%、結着剤としてPVDFを10wt%はかり取り、NMP中に分散、混合してインク状とした。

【0043】このインク状物質を厚さ10μmの銅箔上に塗布し、乾燥させ、分散溶媒であるNMPを除去した。塗布は銅箔の両面に行い、ローラープレス機で圧縮成形し、銅箔を含めた厚みが175μmとなるようにした。その後短冊状に切断し、ニッケル製の集電タブを取り付け、負極とした。

【0044】上記の部材を100℃、0.1mmHg以下で、24時間以上乾燥した。その後、露点を-40℃以下に保ったドライルームへ搬入した。以下電池の組立は電解液を注入し、密封が完了するまでこのドライルーム内で行った。乾燥済みの正極と負極を厚さ25μmのポリプロピレン製微多孔膜であるセパレータを介して捲回し、18650型ニッケルメッキ鉄缶へ入れ、電解液を含浸させて密封、高さ65mm、直径18mmの円筒形電池を作製した。

【0045】電解液の溶媒は高誘電率溶媒であるエチレンカーボネートと、低粘度溶媒であるジエチルカーボネートを体積比3:7の混合溶媒を使用した。支持塩はLiPF₆を、濃度は1.0mol/リットルで使用した。

【0046】かしめた直後に充電を行った。充電は250mAhで4.2Vまで定電流充電を行い、4.2Vになった後は定電圧充電に切り替え、総充電時間が10時間となるようにした。この充電を本明細書中では初回充電と呼ぶことにす

る。初回充電時の容量は1400mAhであった。

【0047】以後記載するサンプル、比較サンプルは上記の方法で製造し、初回充電を行ったMn系18650型リチウムイオン二次電池を使用して試験を行った。また、今後示す実験結果は各水準あたり最低5個のサンプルを作製し、その平均を取った。

【0048】電池の評価を以下のように行った。

【0049】上述の方法にて18650セルの比較サンプル1を試作し、初回充電を行った。初回充電容量は1400mAhであった。続いて1.0Aで3.0Vまで定電流放電を行った。この放電方法は、従来より行われてきた放電方法である。

【0050】次に、サンプル1を上述の方法で製作し、1.0Aで3.0Vまで定電流放電を行い、さらに1mAで1.0Vまで定電流放電を行った。また、サンプル1と同様な方法にて18650セルを試作し、初回充電を行った。その後、以下の条件にて放電試験を行った。すなわち、サンプル2では、1000mAで1.0Vまで定電流放電し、サンプル3では、100mAで1.0Vまで定電流放電し、サンプル4では、10mAで1.0Vまで定電流放電し、サンプル5では、0.1mAで1.0Vまで定電流放電し、サンプル6では、1mAで3.0Vまで定電流放電し、サンプル7では、1mAで2.0Vまで定電流放電し、サンプル8では、1mAで0.0Vまで定電流放電を行った。その後、放電容量が測定され、充放電効率が計算された。結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

サンプル	放電電流値 (mA)	カットオフ電圧 (V)	放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)
比較サンプル1	1000.0	3.0	1190	85
サンプル1	1.0	1.0	1330	95
サンプル2	1000.0	1.0	1200	86
サンプル3	100.0	1.0	1240	89
サンプル4	10.0	1.0	1290	92
サンプル5	0.1	1.0	1330	95
サンプル6	1.0	3.0	1220	87
サンプル7	1.0	2.0	1280	91
サンプル8	1.0	0.0	1340	96

【0052】次に、これらのサンプル1〜8と比較サンプル1に対してサイクル寿命試験を行った。充電は1.0Aで4.2Vまで定電流充電を行い、4.2Vになったら定電圧充電に切り替え、総充電時間が2.5時間になるようにした。放電は1.0Aの定電流放電で3.0Vカットオフとした。測定は20度にて行った。サンプル1と比較サンプル1に対する結果を図4に示す。

【0053】表1から明らかなように、比較サンプル1では、放電容量は1190mAhであり、充放電効率は85%であった。負極にリチウムイオンが取り込まれ放出されないために容量が低いと考えられる。

【0054】一方、サンプル1では、放電容量は1330mAhであり、充放電効率は95%であった。これは微小電流で負極に取り込まれたリチウムイオンを取り出したためで

あると考えられる。

【0055】図4から明らかなように、サンプル1では、初回の容量増大分が減ることはなく、良好なサイクル特性を示した。このことから以上の条件の下ならば過放電による銅箔の溶解など、電池性能に悪影響を与えることはないと考えられる。

【0056】一方、比較サンプル1では、良好なサイクル特性を示しているが、初回の容量がサンプル1より低い分、サイクルが繰り返されても容量は低いままであった。

【0057】以上から明らかなように、放電電流値が小さいほど放電容量は向上した。これは、なるべく時間をかけたほうが、負極炭素材料の奥深くまで吸蔵されたりリチウムイオンが放出されやすくなるためと考えられる。

【0058】ただし放電電流値が1mA以下になると放電容量の増加は飽和した。これは1mA以下のゆっくりした放電レートでも放出されないリチウムイオンはそれ以下に電流値を絞っても放出不可能であるためと考えられる。また、放電電流値が低すぎる場合は放電に時間がかかり現実的とはいえなくなる。

【0059】また、放電電流値が0.1mAの場合にサイクル特性の劣化が認められた。これは放電レートが低いために放電に費やされる時間が非常に長くなり、過放電状態で保たれる時間が非常に長くなったために、何らかの副反応が悪影響を及ぼしたものと考えられる。従って放電電流値は18650セルの場合約1mA、すなわち約1mCの放電レートが限界であると考えられる。また、効果が顕著に認められる放電レートは18650セルで10mA以下、すなわち10mC程度であるといえる。

【0060】放電電流値を1mAで固定した場合、放電カットオフ電位を下げたほうが放電容量は増大した。これは負極炭素材料をより高い電位まで引き上げるにより、より奥深くに吸蔵されたリチウムイオンが放出されやすくなるためと考えられる。

【0061】ただし、0Vまで放電した場合、サイクル特性に劣化が生じた。これはセルの電位が下がり、負極電位が集電体に使用されている銅箔の溶解電位よりも高くなってしまったために銅箔が溶解し、続いて行われたサイクル試験の際に溶出した銅が負極に再析出し、サイクル特性に悪影響を与えたためと考えられる。このことから効果のある放電カットオフ電位は1.0Vから2.0Vであるといえる。

【0062】次に、サンプル1に示した方法で製造され、初回充電が行われ、過放電が行われたサンプル9と比較サンプル2を1.0Aで4.2Vまで定電流充電を行い、4.2Vになったら定電圧充電に切り替え、総充電時間が2.5時間になる条件で充電した後、6ヶ月間放置した。放置の温度は20℃とした。

【0063】サンプル9に対しては、上述のように、1mAで1.0Vまで定電流放電による過放電を行った。その後、測定は1.0Aで3.0Vまでの定電流放電とした後、放電容量を測定した。放置した比較サンプル2は、上記の定電流放電を行うことなく、1.0Aで3.0Vまでの定電流放電とした後、放電容量を測定した。測定結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

サンプル	放電電流値 (mA)	カットオフ電圧 (V)	放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)
比較サンプル2	1000.0	3.0	1150	86
サンプル9	1.0	1.0	1300	98

【0065】その結果、比較サンプル2では、1150mAhであった。これは初回放電の容量1330mAhの86%でしかない。これは負極が長期間低電位で保たれるために、通常の充電では入り込めないような炭素材料の奥深くまでリ

チウムイオンが入り込み、放出されなくなったためと考えられる。

【0066】一方、サンプル9の容量は1300mAhまで回復した。これは初回放電の容量1330mAhの98%に相当する。このように長期保存により容量が劣化したセルにおいても微小電流で過放電することにより容量が回復できた。これも微小電流での過放電により、炭素材料の奥深くまで吸蔵されたリチウムイオンが放出されるようになったためと考えられる。

【0067】その後、サンプル9と比較サンプル2に対して更に充放電試験をおこなった。サンプル9は、定電流放電が行われているが、比較サンプル2に対しては定電流放電が行われていない。サイクル特性は、サンプル1と同様の方法で測定した。結果を図5に示す。

【0068】サンプル9は、良好なサイクル特性を示した。一方、比較サンプル2は、サイクル特性自体はよいが、はじめに容量を回復させなかった分容量は少ない。

【0069】次に、サンプル1に示した方法で製造、初回充電、過放電を行い、500サイクルのサイクル試験を行ったサンプル10に対して、過放電（定電流放電）を行った。過放電条件はサンプル1と同様に、1mAで1.0Vまでの定電流放電である。比較のために、サンプル1に示した方法で製造、初回充電、過放電を行い、500サイクルのサイクル試験を行った比較サンプル3を準備した。比較サンプル3には、定電流放電は、行われていない。サンプル10と比較サンプル3の放電容量を測定した。測定結果を図6に示す。

【0070】サンプル10では、500サイクル経過後の容量は1070mAhであったが、過放電により1160mAhまで容量が回復した。セルの製造直後の例や、長期保存の例と比較して、効果は比較的少ない。

【0071】これはサイクルを経たことによる容量劣化は、リチウムイオンが取り込まれ、放出できなくなるだけでなく、電極材料の劣化や、電解液の劣化、セパレータの目詰まりのような別の理由によるものもあるためと考えられる。

【0072】いずれにしても負極に捕捉されたリチウムイオンによる容量劣化の分は微小電流での過放電により回復可能である。その後もサイクル試験を継続したが、良好なサイクル特性を示した。

【0073】一方、比較サンプル3では、良好なサイクル特性を示したが、過放電による容量復帰がない分、少ない容量であった。

【0074】

【発明の効果】リチウムイオン二次電池を10mCから1mCの微小電流で1.0～2.0Vまで過放電させることにより、負極内に取り込まれ、通常の放電では放出されなくなっていたリチウムイオンを放出可能とし、リチウムイオン二次電池の容量を大幅に増大させることを可能とした。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明で使用する充放電を制御するための制御回路の構成を示す図である。

【図 2】リチウムイオン二次電池の構成を示す図である。

【図 3】リチウムイオン二次電池の構成を詳細に示す図である。

【図 4】製作直後のMn系18650セルに対する過放電の効果を示す図である。

【図 5】6ヶ月放置後のMn系18650セルに対する過放電の効果を示す図である。

【図 6】500サイクル経過後のMn系18650セルに対する過放電の効果を示す図である。

【符号の説明】

1：リチウムイオン二次電池

2：電圧検出器

3：定電流放電回路

4, 6：端子

7：電気量計

8：入力ユニット

12：正極

13：負極

14：正極活物質

15：アルミニウム箔

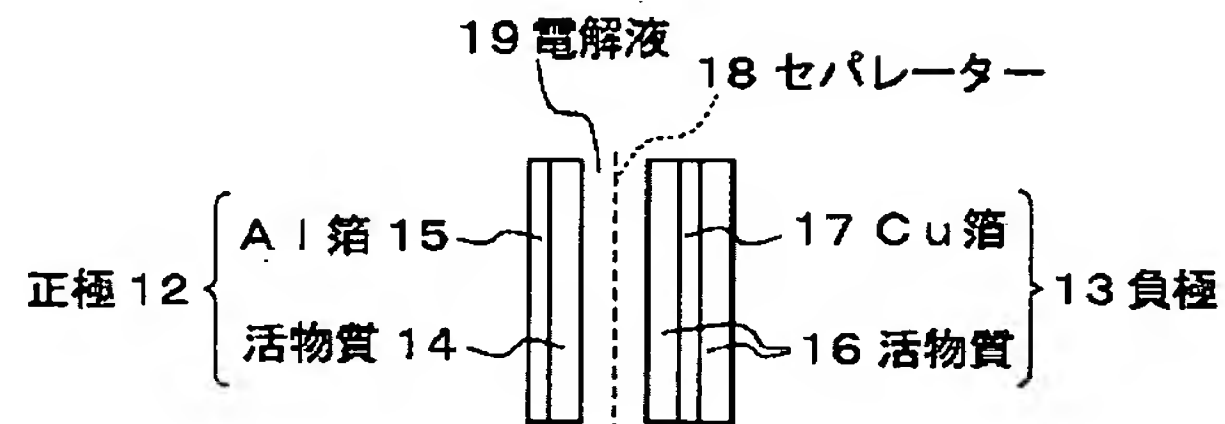
16：負極活物質

17：銅箔

18：セパレーター

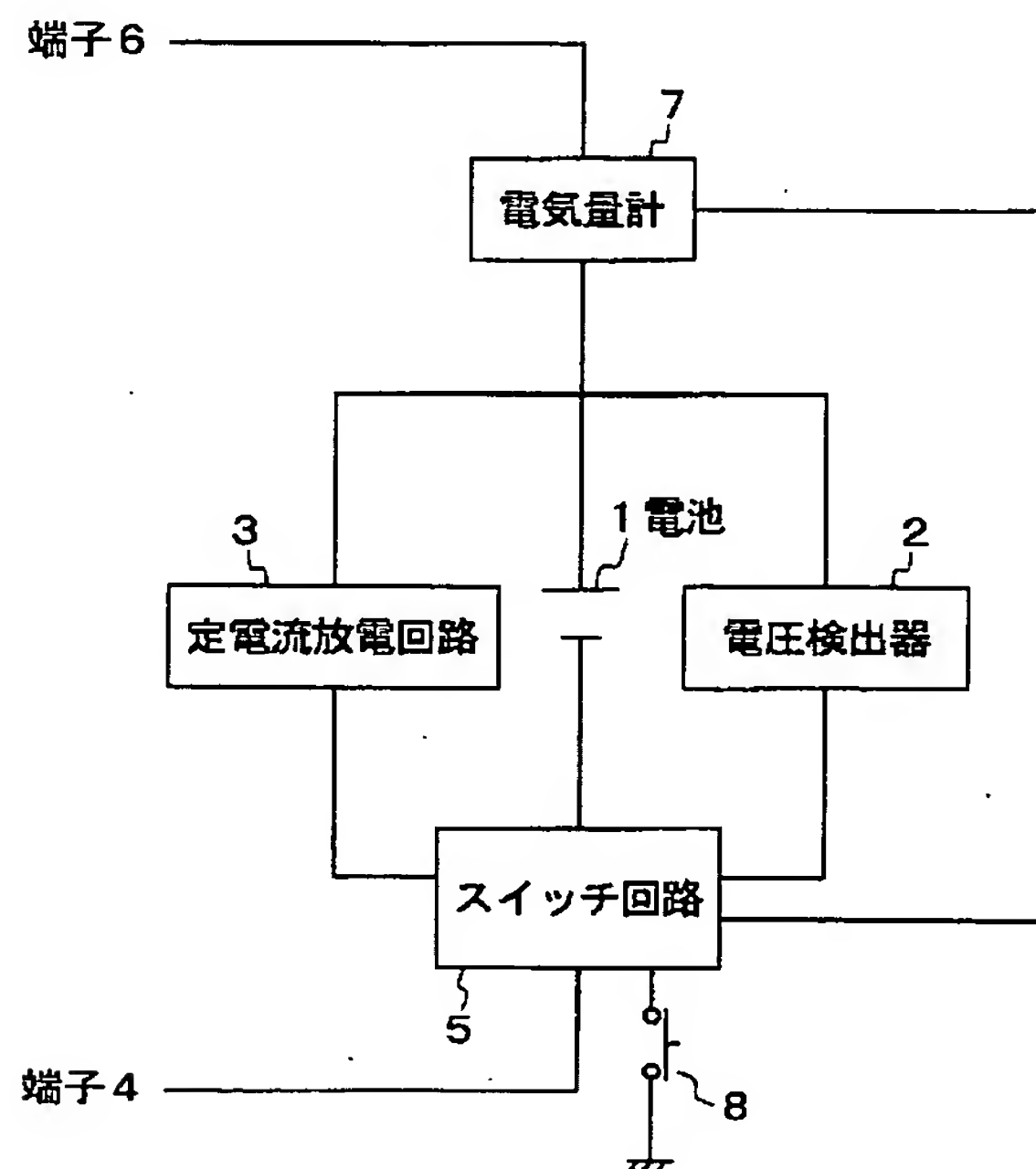
19：電解液

【図 3】

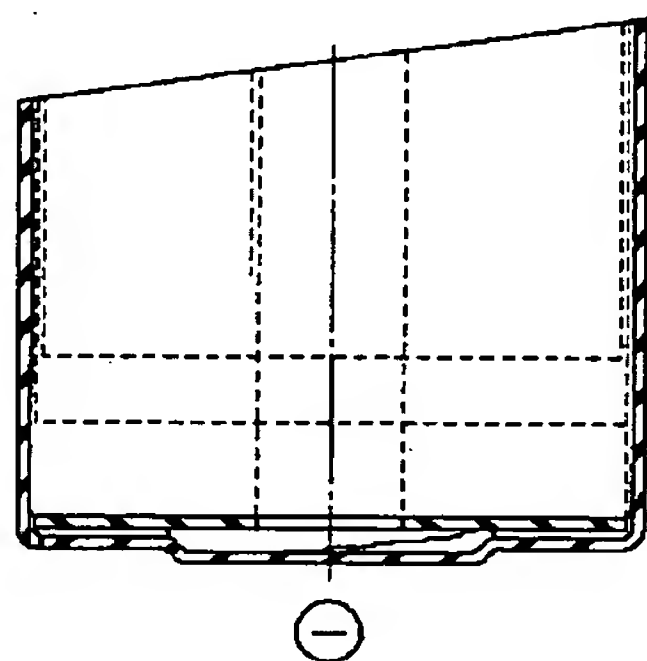
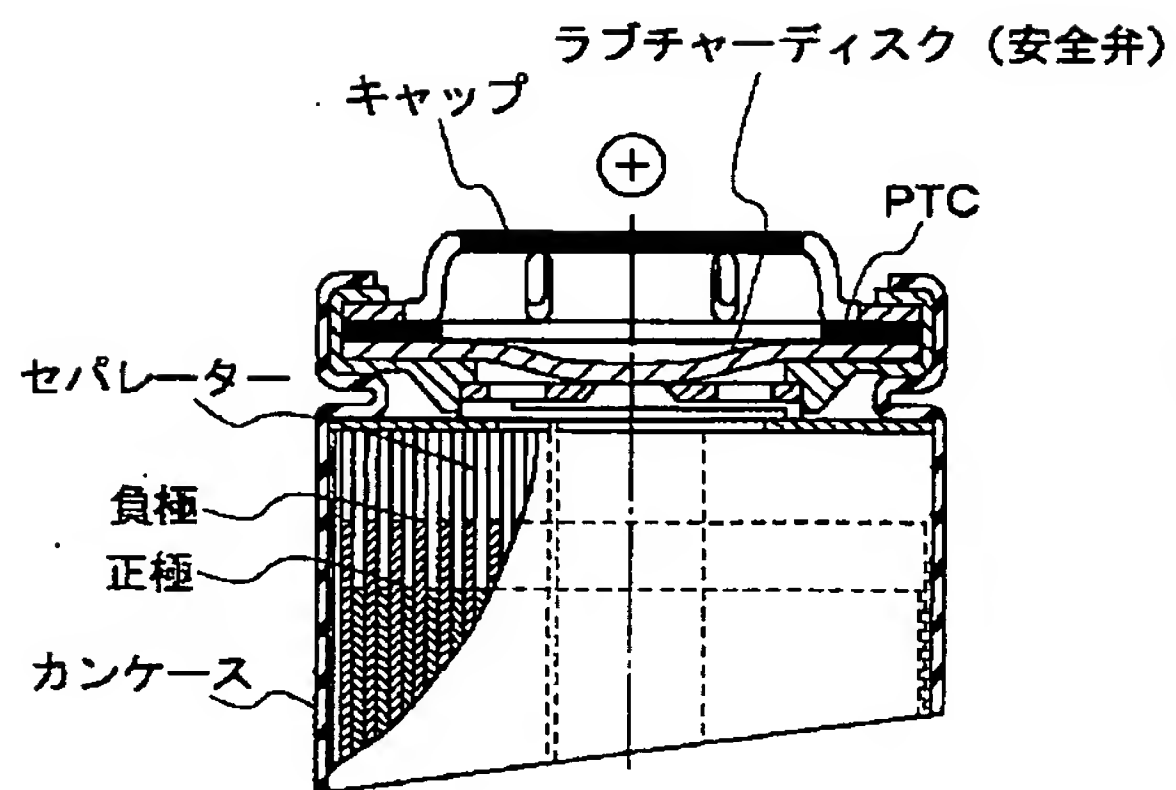


1

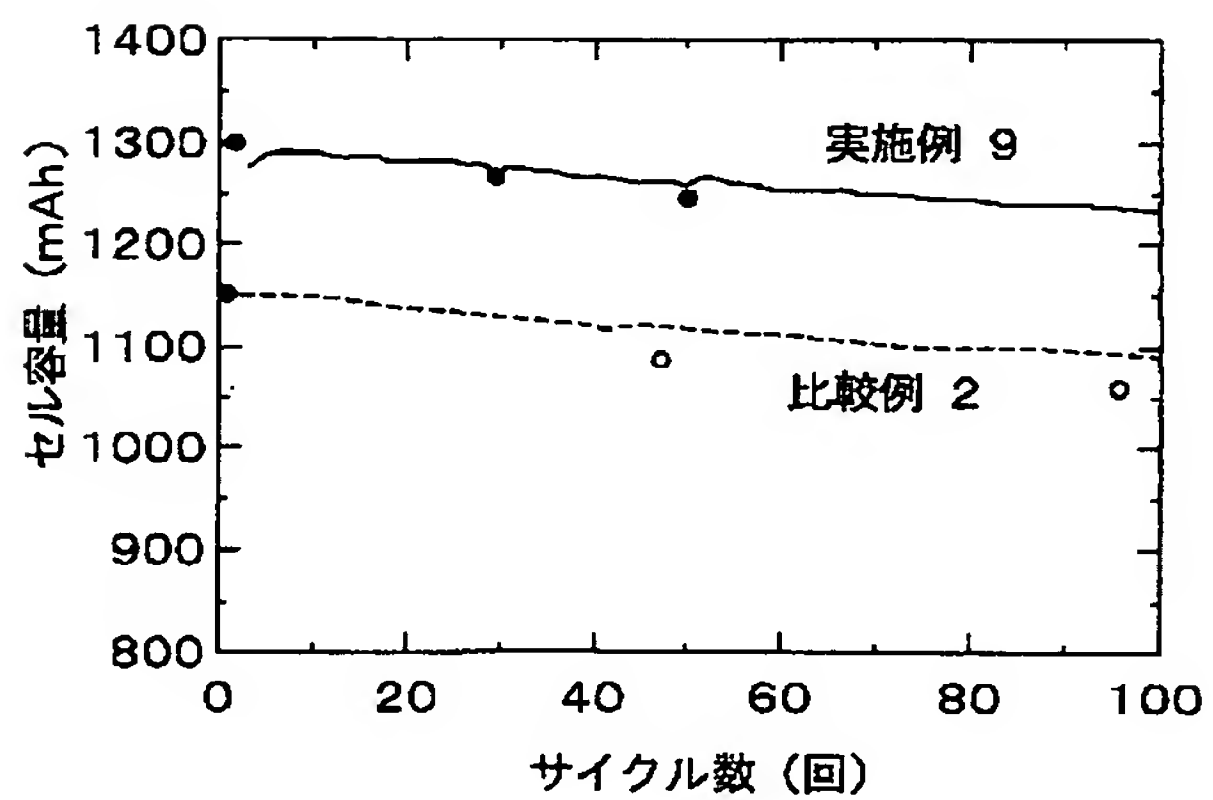
【図 1】



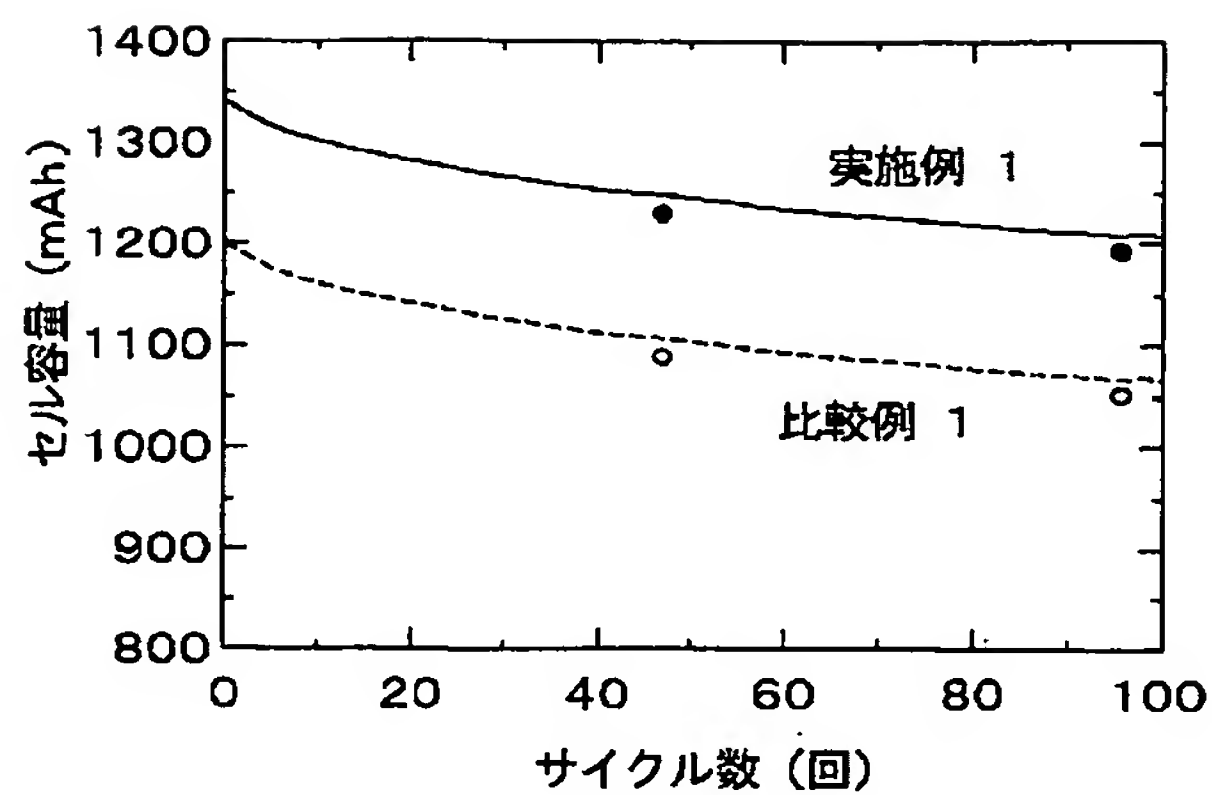
【図 2】



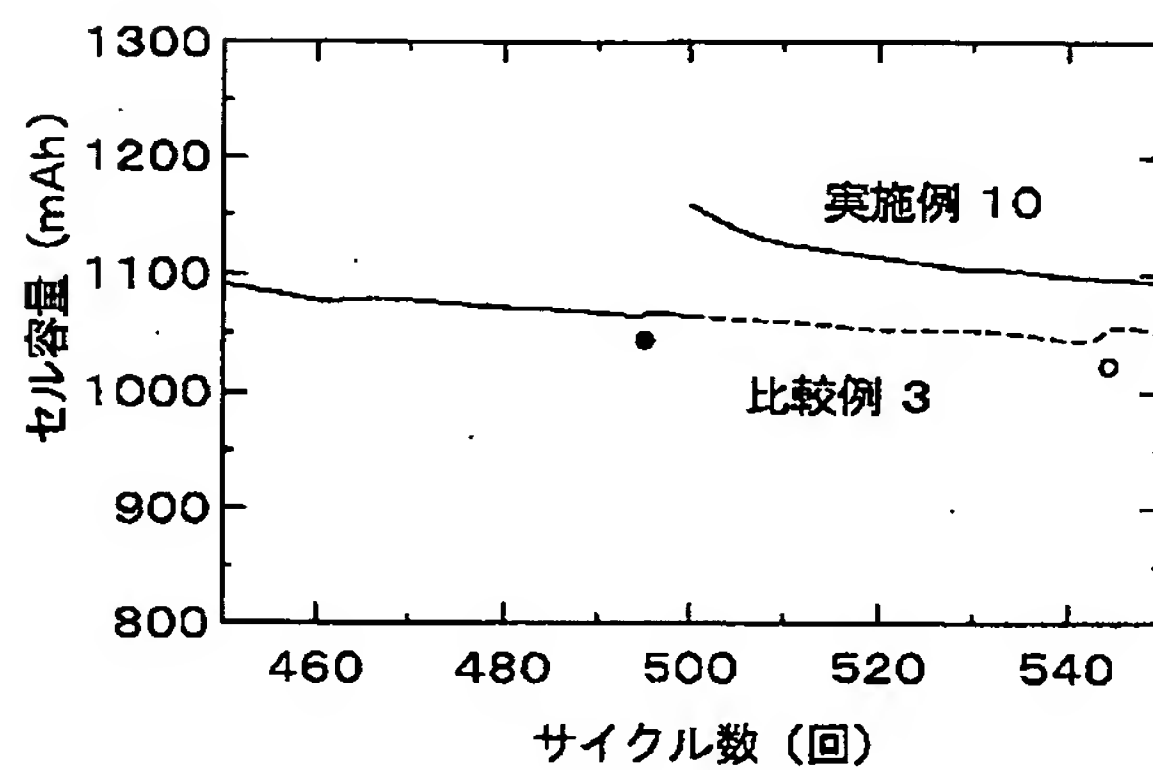
【図 5】



【図 4】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

H 0 2 J 7/00

3 0 2

F I

H 0 2 J 7/00

3 0 2 Z

(58) 調査した分野 (Int. Cl.⁶, D B 名)

H01M 10/42 - 10/48

H01M 10/54

H02J 7/00 - 7/10